



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11080230 A

(43) Date of publication of application: 26.03.1999

(51) Int. Cl. C08F 4/642
C08F 10/00

(21) Application number: 09248422
(22) Date of filing: 12.09.1997

(71) Applicant: TOSOH CORP
(72) Inventor: SONE MAKOTO
SATO MORIHIKO

(54) CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION
AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN

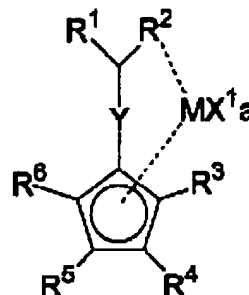
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a polyolefin having a good particle shape by using an olefin polymn. catalyst comprising an org. transition metal compd., a halogen-contg. aluminum compd. and a magnesium compd.

SOLUTION: This catalyst comprises an org. transition metal compd. of the formula (wherein R^1 is H, a hydrocarbon group or a silyl group having a hydrocarbon group; R^2 is an arom. hydrocarbon group or a heterocyclic group; R^3 to R^6 are each H, a hydrocarbon group, a silyl group having a hydrocarbon group or a cyclic structure formed by bonding to each other; M is a transition metal selected from among transition metals of the groups 4, 5 and 6 of the periodic table; X is H, halogen, a hydrocarbon group or a hydrocarbon-

group- contg. an alkoxy or amido group; a is 0-3; and Y is a hydrocarbon group or a hydrocarbon-group-contg. silyl group), a halogen-contg. aluminum compd. of the formula: $R^7_mAlX^{2-3-m}$ (wherein R^7 is a 1-20C hydrocarbon group; X^2 is halogen; and $0 < m < 3$) and a magnesium compd. of the formula: $R^8_nMgX^{3-2-n}$ (wherein R^8 is a 1-20C hydrocarbon group; X^3 is halogen; and n is 0-2).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80230

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

C 0 8 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-248422

(22)出願日 平成9年(1997) 9月12日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 曾根 誠

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72)発明者 佐藤 守彦

三重県四日市市羽津乙129

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法

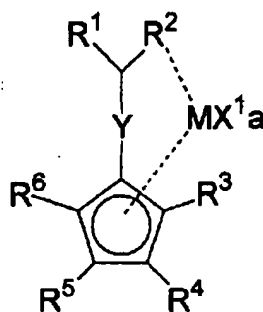
(57)【要約】

【課題】 重合効率良く、粒子形状の良好なポリオレフィンを製造する。

【解決手段】 (A) 特定の構造を有する有機遷移金属化合物、(B) ハロゲン含有アルミニウム化合物および(C) マグネシウム化合物からなるオレフィン重合用触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (1)



(ここで、 R^1 は水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、 R^2 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または複素環基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 が互に結合し環状構造を有していてもよく、 M は周期表4、5または6族の遷移金属であり、 X^1 は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、 a は0～3であり、 Y は炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、シクロアルカジエニル基と炭素を架橋する基である。) で表される有機遷移金属化合物、

(B) 下記一般式 (2) で示されるハロゲン含有アルミニウム化合物



(ここで、 R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子であり、 m は0より大きく3未満である。) および

(C) 下記一般式 (3) で示されるマグネシウム化合物



(ここで、 R^8 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は0～2の整数である。) からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の (A) 有機遷移金属化合物、 (B) ハロゲン含有アルミニウム化合物、 (C) マグネシウム化合物、および (D) 下記一般式 (4) で示される有機アルミニウム化合物



(ここで、 R^9 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基である。) からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項3】 請求項1～2のいずれかに記載のオレフィ

【化1】

(1)

ン重合用触媒を (E) 固体担体に担持してなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、架橋構造を有するハーフメタロセン型の有機遷移金属錯体を構成成分として含むオレフィン重合用触媒、およびその触媒を用いたポリオレフィンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン重合において高い重合活性を示す錯体触媒として、チタン、ジルコニウムまたはハフニウム等の遷移金属を中心金属とするメタロセン化合物とアルミノオキサンを基本構成成分とするメタロセン触媒が報告されている (J. Boor 著 「チーグラー・ナック触媒および重合」 Academic Press, New York (1979)、H. S. Sinn および W. Kaminsky 著 Adv. Organomet. Chem. 1899 (1980))。そこでは、これらの触媒は、オレフィン重合に対して触媒活性が高く、錯体の配位子構造により立体規則性オレフィン重合体を製造できることが開示されている。しかし、これらの触媒系を産業上使用することを妨げてきた主たる欠点として、以下のことが挙げられる。第一には、助触媒として用いられるアルミノオキサンを再現性よく合成することが困難であり、そのため、再現特性を備えた触媒の調製が困難な点であり、第二には、活性の向上および高分子量のポリマーを製造するために、高価なアルミノオキサンを主触媒であるメタロセン化合物に対して著しく高い比率で使用しなければならない点である。

【0003】 この欠点を解決するため、イオン性のメタロセン化合物が提案されているが、この際用いられるイオン性のメタロセン化合物を安定化させるホウ素系対アニオン化合物は、依然、アルミノオキサン同様高価なものであり、工業的に満足できるものではなかった。

【0004】

ル) フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ(イソプロピル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(n-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(t-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(sec-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリフェニルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができ、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。R¹の好ましい例としては、炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、イソプロピルフェニル基、t-ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、トリメチルシリルフェニル基等のアリール基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等のシリル基が挙げられる。

【0012】一般式(1)に示したR²の好ましい例として、芳香族炭化水素基としてフェニル基、ナフチル基および上述したような炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するフェニル基およびナフチル基が挙げられ、特に好ましい例としてフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビニルフェニル基、イソプロピルフェニル基、t-ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基またはトリメチルシリルフェニル基等またはその位置異性体が挙げられる。複素環基としてフリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジン基、インドリジン基、チオフェニル基または上述したような炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するフリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジン基、インドリジン基、チオフェニル基等またはその位置異性体が挙げられる。

【0013】一般式(1)に示したR³、R⁴、R⁵またはR⁶はお互いに結合して環を形成していてもよく、置換シクロペンタジエニル基の構造のみでなく、インデニル基、フルオレニル基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するインデニル基もしくはフルオレニル基の構造の化合物も挙げることができる。その例として、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリ

メチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、t-ブチルインデニル基、トリメチルシリルインデニル基、ジメチルアミノインデニル基、メトキシインデニル基、メチルフルオレニル基、2, 7-ジメチルフルオレニル基、2, 7-ジ(t-ブチル)フルオレニル基、メトキシフルオレニル基、2, 7-ジメトキシフルオレニル基、ジメチルアミノフルオレニル基、2, 7-ジメチルアミノフルオレニル基を挙げることができる。

【0014】Mはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子またはタングステン原子であり、好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

【0015】X¹は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンジル基、メトキシペンジル基、ジメチルアミノペンジル基、トリメチルシリルメチル基等のアルキル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-エチルフェニル基、m-エチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-イソプロピルフェニル基、m-イソプロピルフェニル基、p-イソプロピルフェニル基、o-ブチルフェニル基、m-ブチルフェニル基、p-ブチルフェニル基、o-(t-ブチル)フェニル基、m-(t-ブチル)フェニル基、p-(t-ブチル)フェニル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、o-ジメチルアミノフェニル基、m-ジメチルアミノフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジプロピルフェニル基、2, 6-ジブチルフェニル基、2, 6-ジ(t-ブチル)フェニル基、2, 6-ジ(sec-ブチル)フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ(イソプロピル)フェニル基、2, 4, 6-トリブチルフェニル基、2, 4, 6-トリ(t-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリ(sec-ブチル)フェニル基、2, 4, 6-トリフェニル

フェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができ、またアルコキシ基、アミド基は上述した炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するものが挙げられる。

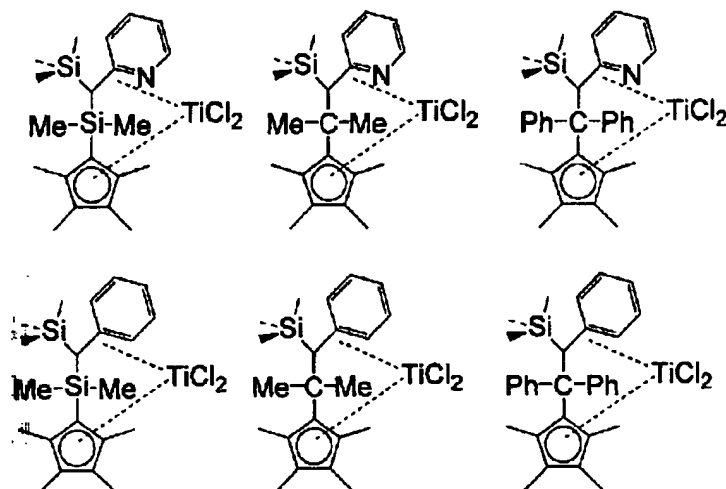
【0016】Yは炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、シクロアルカジェニル基と炭素を架橋するものであり、その好ましい例としてはメ

チレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、フェニルエチリデン基、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

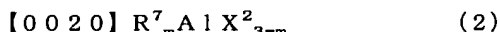
【0017】より具体的に上述した有機遷移金属化合物を説明するため構造の例を以下に示すが、これらに本発明の化合物が限定されるものではない。

【0018】

【化3】



【0019】本発明におけるオレフィン重合用触媒の構成成分の一つである(B)ハロゲン含有アルミニウム化合物は、下記一般式(2)で表される。

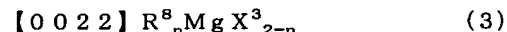


(ここで、 R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~20の炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子であり、 m は0より大きく3未満である。)

その具体的な例として、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、 n -ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド、アミルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ- n -ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド、ジアミルアルミニウムクロライド、オクチルアルミニウムクロライド、セスキメチルアルミニウムセスキクロライド、セスキエチルアルミニウムセスキクロライド、セスキイソプロピルアルミニウムセスキクロライド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、ハロゲン含有アルミニウム化合物は、単独または2種以上の混合物として使用することもでき

る。

【0021】(C)マグネシウム化合物は、下記一般式(3)で示される。



(ここで、 R^8 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~20の炭化水素基、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は0~2である。)

その具体的な例として、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ- n -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ- n -ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、メチルエチルマグネシウム、メチルプロピルマグネシウム、メチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、アミルマグネシウムクロライド、マグネシウムジクロライド等を挙げることができる。また、2種以上のマグネシウム化合物を組み合わせ用いてもよい。

【0023】(D)有機アルミニウム化合物は、下記一般式(4)で示される。



(ここで、 R^9 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基である。)

その具体的な例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等を挙げることができる。また本発明において、有機アルミニウム化合物は、単独または2種以上の混合物として使用することもできる。

【0025】本発明において用いられるハロゲン含有アルミニウム化合物(B)とマグネシウム化合物(C)の使用量は、通常、有機遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子：ハロゲン含有アルミニウム化合物(B)中のアルミニウム原子：マグネシウム化合物(C)中のマグネシウム原子の比が1：0.01～10000：0.01～10000であり、好ましくは1：0.1～5000：0.1～5000、さらに好ましくは1：0.1～5000：1～5000の範囲であり、また、ハロゲン含有アルミニウム化合物(B)中のアルミニウム原子：マグネシウム化合物(C)中のマグネシウム原子の比は1：0.1～50、好ましくは1：0.5～10の範囲である。有機アルミニウム化合物(D)を用いる場合、その使用量は、有機遷移金属化合物(A)中の遷移金属に対する有機アルミニウム化合物(D)中のアルミニウム原子の比は10000以下、好ましくは1000以下である。

【0026】触媒の調製は、無溶媒下、あるいは各成分に対して不活性な有機溶剤を媒体として行うことができる。ここで用いられる有機溶剤は、一般に用いられるものであればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、炭素数9以上の炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、ガソリンあるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、重合のモノマーであるプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等を媒体として触媒を調製することもできる。そして、上述した有機溶媒とモノマーの混合物を媒体として触媒を調製することもできる。

【0027】本発明の触媒の調製は、通常-50～100℃の範囲で行われる。触媒の調製において、各成分を接触させる順番および反応の時間に関しては特に制限はない。具体的には、1)有機溶剤を媒体として用いて、有機遷移金属化合物(A)とハロゲン含有アルミニウム化合物(B)を接触させ、続いて同じく有機溶剤で希釈されたマグネシウム化合物(C)と接触させる方法、2)有機溶剤を媒体として用いて、有機遷移金属化合物(A)とマグネシウム化合物(C)を接触させ、続いて同じく有機溶剤で希釈されたハロゲン含有アルミニウム

化合物(B)と接触させる方法、3)有機溶剤によって希釈されたハロゲン含有アルミニウム化合物(B)およびマグネシウム化合物(C)を予め接触させておき、続いて有機遷移金属化合物(A)を有機溶剤で希釈したもの、あるいは有機溶剤で希釈せず固体状のものを接触させる方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本発明で用いられる固体状担体(E)は、無機担体あるいは有機担体であり、具体的にはCaCl₂等の塩類、SiO₂、Al₂O₃、ZrO、B₂O₃、CaO、ZnO、SiO₂-Al₂O₃およびゼオライト等で表される酸化物、粘土鉱物、有機塩あるいは無機塩によって変性された粘土鉱物を用いることができる。また有機担体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンとポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマーとの混合物、あるいは有機担体が共重合組成をしていてもよい。さらに、上述した無機担体と有機担体のいくつかが組み合わせられたものを用いることもできる。

【0029】以上述べた固体状担体(E)と上述した有機遷移金属化合物(A)を主成分とするオレフィン重合用触媒からオレフィン重合用固体触媒を調製する方法は特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。

【0030】本発明における触媒は、通常の方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれにも使用できる。

【0031】本発明において重合とは、単独重合のみならず共重合も意味し、これら重合により得られるポリオレフィンは、単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

【0032】さらに本発明は、これら新規な触媒系を用いて、実質的にポリマー粒子の形成下にポリオレフィンを安定的に生産する方法に関する。

【0033】本発明のオレフィン重合用触媒またはオレフィン重合用固体触媒を用いてオレフィンを予備重合してなるオレフィン重合用固体触媒の存在下にポリオレフィンを製造すると、得られるポリオレフィンは高い嵩密度を有し、ポリオレフィンの反応器壁への付着などが起こりにくく、特に気相重合やスラリー重合で安定な製造が実現される。

【0034】上記予備重合の際に用いるオレフィンは特に制限はないが、炭素数2～16の α -オレフィンまたは環状オレフィンが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の α -オレフィ

ン、ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合成分として用いてもよい。2種以上のオレフィンを用いて予備重合を行う場合には、逐次あるいは同時に反応系中に添加し、予備重合を行うこともできる。

【0035】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて予備重合を行う方法に関しては、オレフィン重合用触媒と上述した予備重合用のオレフィンが重合しうる条件であれば特に限定はされない。一般的には、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で、常圧または加圧下にて実施することができ、気相中で処理する場合には流動条件下で、液相中で処理する場合には攪拌条件下で十分接触させることが好ましい。

【0036】本発明においては、2種類以上の有機遷移金属化合物を用いて重合を行うことも可能である。

【0037】本発明におけるオレフィンの重合は気相でも液相でも行うことができ、特に気相にて行う場合には、粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく安定的に生産することができる。また重合を液相で行う場合、用いる溶媒は、一般に用いられる有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、プロパン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ガソリン、飽和炭化水素化合物等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどオレフィン自身を溶媒として用いることができる。

【0038】本発明において重合に供されるオレフィンには、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の α -オレフィン、ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられ、さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0039】本発明の方法を用いてオレフィン重合体を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、重合時間は10秒 \sim 20時間、重合圧力は常圧 $\sim 3000 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可

能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィンには、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0040】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0041】反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒は、すべて予め公知の方法により精製、乾燥または脱酸素を行った。有機遷移金属化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製 GPX-400型 NMR測定装置）を用いて行った。MI、HLM IはASTM D-1238に従って測定し、MIは2.16 kg荷重、HLM Iは21.6 kg荷重で行った。また、N値はHLM I/MIの比を表す。

【0042】参考例1

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}))-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2, 3, 4, 5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H})\text{TiCl}_2$ の合成

2-ピコリン 4.9 ml (50 mmol) を65 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、 -78°C に冷却した。この溶液に $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液 (1.63 N) 31 ml (50 mmol) をゆつくりと滴下した。

【0043】反応溶液を一晩かけて室温まで昇温し、反応を完結した後、再び 0°C に冷却した。ここにトリメチルシリルクロライド6.3 ml (50 mmol) をゆつくりと滴下して、一晩攪拌した。ここで得られた赤黄色溶液を減圧下で溶媒除去し、ヘキサンで抽出することで $(\text{CH}_3)_3(2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Si}$ を黄色オイルとして7.1 g得た。

【0044】この黄色オイルを2.2 g取り、THF 30 ml に希釈して -78°C に冷却し、 $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液9.0 ml (14.6 mmol) をゆつくりと滴下した。この溶液を自然昇温させて室温まで昇温した。この反応溶液に、テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシリルクロライド2.7 g (13.3 mmol) のTHF溶液20 mlを加え、一晩攪拌した。反応を完結した後、反応溶液から溶媒を真空下で除去し、カラムクロマトグラフィーで精製することで配位子 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2, 3, 4, 5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H})$ を1.1 g得た。

【0045】上述した配位子1.1 gをTHF 40 ml に希釈し、 -78°C に冷却した。これに $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液4.4 ml (7.2 mmol) をゆつくりと滴下し、自然昇温により室温まで昇温した。別の容器に、三塩化チタン508 mg (3.3 mmol) をトルエン40 mlに懸濁させ、 -78°C まで冷却した。こ

に、先に調製した配位子の溶液をゆっくりと滴下した。反応溶液を自然昇温により室温まで昇温し、反応を完結した。この反応溶液を再度 -78°C に冷却した後、ジクロロメタンを1ml加え、1時間攪拌した後に室温に戻し、溶媒を真空下で除去し、トルエンで抽出および再結晶を行うことで、若干の不純物を含む有機遷移金属化合物を406mg得た。

【0046】 $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 溶媒) : 0.04 (s)、0.15 (s)、0.84 (s)、1.51 (s)、2.17 (s)、2.29 (s)、2.47 (s)、7.00 (t)、7.20 (t)、7.58 (t)、8.31 (d)

実施例1

窒素置換された50mlのシュレンク管に、参考例1で得た有機遷移金属化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2,3,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5)\text{TiCl}_2$ を $20\mu\text{mol}$ 分取し、10mlのトルエンに溶解させた。その溶液にジエチルアルミニウムクロライド1.5mol/lのトルエン溶液1mlを加え、10分間攪拌した。そこで得られた黄色の均一溶液に、エチルブチルマグネシウム1.89mol/lのヘプタン溶液0.5mlを激しく攪拌しながら、ゆっくり滴下した。攪拌を1時間行い、触媒成分1を得た。

【0047】実施例2

2lのオートクレープに、1200mlのヘキサン、1-ヘキセン 50mlを導入し、続いてエチレンの分圧が $8\text{kg}/\text{cm}^2$ になるように調整し、内温を 70°C に昇温した。ここに実施例1で得た触媒成分1を有機遷移金属化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2,3,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5)\text{TiCl}_2$ の換算で $2\mu\text{mol}$ となるように分取し、10mlのトルエンで希釈した後、窒素により圧入した。エチレンを連続的に供給しながら 80°C で90分重合を行い、93gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。

【0048】比較例1

窒素置換された50mlのシュレンク管に、実施例1で用いた有機遷移金属化合物 $20\mu\text{mol}$ を分取し、10mlのトルエンに溶解させた。その溶液に、メチルアルミノオキサン(東ソーアクゾ製)10wt%のトルエン溶液をアルミニウム原子換算で 20mmol 加え、1時間攪拌し、触媒成分2を得た。この触媒成分2を有機遷移金属化合物換算で $10\mu\text{mol}$ 分取し、触媒成分1の代わりに使用した以外、実施例2と同様の条件で重合を行ったところ、17gのポリマーを得た。このポリマーは、塊状でほとんどが攪拌翼あるいは壁に付着しており、粉体として得ることはできなかった。

【0049】実施例3

2lのオートクレープに、1200mlのヘキサン、1-ヘキセン 50mlを導入し、水素の分圧が $4\text{kg}/\text{cm}^2$ となるように導入した。続いてエチレンの分圧が $8\text{kg}/\text{cm}^2$ になるように調整し、内温を 70°C に昇温した。ここに実施例1で得た触媒成分を有機遷移金属化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2,3,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5)\text{TiCl}_2$ の換算で $2\mu\text{mol}$ となるように分取し、10mlのトルエンで希釈した後、窒素により圧入した。エチレンを連続的に供給しながら 80°C で90分重合を行い、84gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは $0.70\text{g}/10\text{分}$ であり、N値は30であった。また、DSCによる融点は 131°C に観測された。

【0050】実施例4

窒素置換された50mlのシュレンク管に、50mgの MgCl_2 を分取し、10mlのトルエンに懸濁させた。ここにジエチルアルミニウムクロライド1.5mol/lのトルエン溶液1mlを加え、1時間攪拌した。この懸濁液に実施例1で用いた有機遷移金属化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(2,3,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5)\text{TiCl}_2$ $20\mu\text{mol}$ を加え、さらに1時間攪拌して、触媒成分3を得た。この触媒成分3を触媒成分1の代わりに使用した以外、実施例3と同様の条件で重合を行ったところ、90gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは $0.50\text{g}/10\text{分}$ であり、N値は32であった。また、DSCによる融点は 129°C に観測された。

【0051】実施例5

1-ヘキセンを加えなかった以外、実施例3と同様の条件で重合を行ったところ、72gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは $0.01\text{g}/10\text{分}$ であり、N値は29であった。

【0052】実施例6

触媒成分1の使用量を有機遷移金属化合物換算で $1\mu\text{mol}$ とした以外、実施例3と同様の条件で重合を行ったところ、54gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは $0.60\text{g}/10\text{分}$ であり、N値は32であった。また、DSCによる融点は 130°C に観測された。

【0053】実施例7

窒素置換された50mlのシュレンク管に、 500°C で焼成した SiO_2 50mgを10mlのトルエンに懸濁させ、エチルブチルマグネシウム1.89mol/l

のヘプタン溶液0.5mlを加え、1時間攪拌した。ここにジエチルアルミニウムクロライド1.5mol/lのトルエン溶液1mlを加え、1時間攪拌した。この懸濁液に実施例1で用いた有機遷移金属化合物 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-(\text{CH}_3)_2\text{Si})-(2,3,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_5)\text{TiCl}_2$ 20μmolを加え、さらに1時間攪拌して、触媒成分4を得た。この触媒成分4を触媒成分1の代わりに使用した以外、実施例3と同様の条件で重合を行ったところ、28gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは0.09g/10分であり、N値は30であった。また、DSCによる融点は129℃に観測された。

【0054】実施例8

エチルブチルマグネシウムの代わりに、ジブチルマグネシウム：トリエチルアルミニウム=7.5mol:1.0mol混合液、マグネシウム原子あたり0.42mol/lのヘプタン溶液2.25mlを使用した以外、実施例1と同様に触媒を調製し、触媒成分5を得た。この触媒成分5を用いて実施例2と同様の条件で重合を行ったところ、88gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。

【0055】

【発明の効果】本発明の新規な構造を有する有機遷移金属化合物を主触媒としたオレフィン重合用触媒を用いることで、効率良く、粒子形状の良好なポリオレフィンを製造することが可能である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.